

1/3,AB/1  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008399984

WPI Acc No: 1990-286985/199038

XRAM Acc No: C90-123836

Non-toxic antifreeze agent for road surfaces - consisting of methyl glucoside and alkali or alkaline earth metal and ammonium salt

Patent Assignee: COLOR CHEM KOGYO KK (COLO-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2202574	A	19900810	JP 8921460	A	19890131	199038 B
JP 2731209	B2	19980325	JP 8921460	A	19890131	199817

Priority Applications (No Type Date): JP 8921460 A 19890131

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2202574	A		5		
JP 2731209	B2		4	C09K-003/00	Previous Publ. patent JP 2202574

Abstract (Basic): JP 2202574 A

Antifreezing compsn. comprises: (A) alkali(ne. earth) metal and/or inorganic ammonium salts; and (B) methyl glucoside. Pref. (A) contains NaCl. At least one of adipic, glutaric, and benzoic acids is added as an anticorrosive agent or a stabilizer. Examples of (A) are NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. A suitable wt. % ratio of (A) : (B) is 20-25 : 75-78. Suitable concns. of adipic acid, glutaric acid, and benzoic acid are 0.4-0.6, 0.8-1.0 and 0.2-0.4 wt.%, respectively. This antifreezing agent may be used as powder pellets or an aq. soln. . USE/ADVANTAGE - The antifreezing agent is suitable for preventing road surface from freezing. It shows excellent antifreezing effect, no corrosiveness to metals, no toxicity to human beings, animals, and plants, good storage stability, and easy handling. (5pp Dwg.No.0/0)

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)8月10日

C 09 K 3/00

1 0 2

6779-4H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 凍結防止剤

⑯ 特 願 平1-21460

⑰ 出 願 平1(1989)1月31日

⑱ 発 明 者 飯 塚 敏 之 神奈川県横浜市中区山手町242

⑲ 出 願 人 カラーケミカル工業株式会社 神奈川県横浜市中区山手町242

⑳ 代 理 人 弁理士 吉田 芳春

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

凍結防止剤

## 2. 特許請求の範囲

1) (A) 無機酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびアンモニウム塩からなる群から選んだ少なくとも1種の塩ならびに

(B) メチルグルコシドからなる凍結防止剤

2) 無機酸のアルカリ金属塩として少なくとも塩化ナトリウムを含有してなることを特徴とする請求項第1項記載の凍結防止剤。

3) アジピン酸、グルタル酸および安息香酸の群から選んだ少なくとも1種を含有してなることを特徴とする請求項第1項または第2項記載の凍結防止剤。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、道路面などに用いる凍結防止剤に関する。

さらに詳しくは特に金属腐食を防止して動植物

に対する被害を改善した新規な凍結防止剤に関する。

(従来の技術)

従来より、路面の凍結を防止するため種々の方法が考えられているがその一方法として塩化カルシウム、塩化ナトリウム等の無機酸の塩を主成分とする凍結防止剤を散布することが一般に行われている。しかし、このような従来の凍結防止剤は自動車等の金属部品に対する腐食性が大きく、植物に対しては立枯れを起こした人や動物に対しても被害を及ぼすという欠点があった。そこで従来品は金属腐食を軽減するためには燐酸系あるいはアミン系の防錆剤を混入して用いる必要があった。

また上記のような凍結防止剤を改良するために種々の方法が提案されている。たとえば、特開昭48-68481号公報には尿素と無機酸のアンモニウム塩とを含有してなる凍結防止剤を用いることにより自動車等の金属部品の腐食と動植物に対する被害を低下しうることが開示されている。また特開

昭62-89785号公報には塩化カルシウム、塩化マグネシウムおよび硫酸マグネシウムから選んだ塩類を主成分として構成され、実質的に食塩を含まずかつ等昇温線が3℃以上の領域に属する特定組成の融雪および凍結防止剤が開示されており、融雪および凍結防止効果が大きく、かつ植物に対する薬害を殆どなくすることができることが記載されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記のような従来提案されている凍結防止剤は自動車等の金属腐食および動植物に対する薬害について改善効果は充分満足しうるものとはいえず、さらにこのような悪影響に対して優れた改善効果を有する凍結防止剤の出現が望まれている。

本発明の目的は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、道路上での自動車などの金属腐食と動植物に対する薬害を改善した優れた効果をもつ凍結防止剤を提案することにある。

る。また無機酸のアンモニウム塩としては、たとえば硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなどが用いられる。

本発明に係る凍結防止剤は上記のような無機酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびアンモニウム塩から選んだ1種を単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

しかし、上記のような無機酸の塩類を凍結防止剤として使用すれば、必然的に自動車などの金属腐食や動植物に対する薬害の問題が発生する。そして特に塩化カルシウムを含有する凍結防止剤を使用した場合はこのような問題が大きいことが知られている。

本発明に係る凍結防止剤は上記の様な問題を解消するために、主成分としてメチルグルコシドを使用することを特徴としている。メチルグルコシドはトウモロコシのコーンスターチ等を原料として製造されるので金属に対する腐食性および動植物に対する薬害はなく安全性に優れたものである。特に従来の凍結防止剤において含有される塩化

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は凍結防止剤の前記のような課題について鋭意研究を行った結果、凍結防止効果が優れており、しかも金属腐食と動植物に対する薬害の防止にも優れた効果を有する凍結防止剤が新規な特定組成物により得られることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は(A)無機酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびアンモニウム塩からなる群から選んだ少なくとも1種の塩、ならびに(B)メチルグルコシドからなる凍結防止剤である。

以下、本発明に係る凍結防止剤について具体的に説明する。

本発明に係る凍結防止剤の成分として用いられる無機酸のアルカリ金属塩としては、具体的には塩化ナトリウム(岩塩)、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、磷酸ナトリウムなどが挙げられる。アルカリ土類金属塩としては、たとえば塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどを挙げることができ

カルシウムは金属腐食および動植物に対する薬害が大きいことが知られているが、本発明の凍結防止剤のように塩化カルシウムとメチルグルコシドとを併用することにより、このような塩害を改善することができる。

メチルグルコシドは $\alpha$ と $\beta$ の2種類の光学異性体があり、通常は両者の混合物として製造されるが、いかなる含有比率のものも使用することができる。またメチルグルコシドの水への溶解度は水100gに対してメチルグルコシド100g以上でありよく溶解する。したがって、凍結防止剤として必要な特性である溶解性および速効性にも優れている。

メチルグルコシドの凍結防止効果については、たとえば水にメチルグルコシドを溶解し凍結温度を-5℃に下げるのに必要なメチルグルコシドの含有量すなわち水溶液濃度は8%(重量)であり、この値は塩化ナトリウム8%(重量)塩化カルシウム6.7%(重量)と比べて非常に優れた凍結防止効果を有することを示している。

本発明に係る凍結防止剤に用いる無機酸の塩類とメチルグルコシドとの混合割合は重量％で表して、通常は20～25：75～78の範囲である。この値は無機酸の塩類が上記範囲より多くなると金属腐食と動植物に対する害が増大し、一方メチルグルコシドの割合が多くなると金属腐食と害は減少するが凍結防止効果は若干減少する。

本発明に係る凍結防止剤において、副成分として金属腐食の防止のために、アジピン酸およびグルタル酸の少なくとも1種を添加混合して使用することが好ましく、その使用量は全成分量に対し通常アジピン酸は0.4～0.6重量％、グルタル酸は0.8～1.0重量％の範囲が望ましい。また、本発明の凍結防止剤の安定剤として安息香酸を全成分量に対し通常0.2～0.4重量％の範囲で使用することが望ましい。その他凍結防止剤に通常用いられている添加剤も必要により混合して使用することができる。たとえば、石炭酸粉末、木炭末などの放射熱吸収剤、各種の無機、有機着色剤などを使用することができる。

物に対して害の大きいことが問題であるが、本発明に係る凍結防止剤においてはメチルグルコシドと併用することにより上記のような塩害を低下し、優れた凍結防止剤を製造することができる。

したがって、本発明に係る凍結防止剤は道路の他一般作業場、農場、家屋敷などの広範囲の場所において融雪剤および凍結防止剤として安全に用いることができる。

#### (効果)

本発明に係る凍結防止剤は主成分としてメチルグルコシドを用いているので、凍結防止効果が優れるとともに、金属腐食性がなく人体動植物に対して害がないなど安全性において特に優れた特徴を有する。したがって、広範囲の場所で使用可能でありまた、貯蔵、運搬などの取扱も容易であるなど実用上多くの利点を有している。

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

#### 実施例1

塩化ナトリウム25g、メチルグルコシド73

本発明に係る凍結防止剤は上記の各成分、すなわち無機酸の塩類、メチルグルコシド、アジピン酸、グルタル酸、安息香酸およびその他添加剤をブレンダー、タンブラー等の従来公知の混合機を用いて混合し製造される。そして得られた混合物はそのまま粉粒体として使用することもできるが、使用目的により混合された粉粒体をプレス成形機などを用いて顆粒状に成形する。このような顆粒状の凍結防止剤は取扱が容易であり、また凍結防止効果の持続性が増加するなど用途により好ましい製品として用いることができる。また目的により適当な濃度の水溶液として用いることもできる。

以上のように本発明に係る凍結防止剤は主成分としてコーンスターチ等を原料として製造されるメチルグルコシドを配合することにより凍結防止効果が優れるほか、金属腐食、人体動植物に対して害がないなど従来の凍結防止剤に比較して特に安全性に優れている。特に従来の凍結防止剤に使用される塩化カルシウムは金属腐食性および動植

g、アジピン酸0.6g、グルタル酸1.0gおよび安息香酸0.4gをヘンシェルミキサーを用いて約15分間均一に混合して本発明の混合物をえた。この混合物を用いて以下の各試験を実施した。

#### 融解水量試験

500mlのホロービーカー中に250mlの水道水を入れ、-5℃の冷凍庫に24時間放置して氷を生成させた。次いで、この氷面上に温度0℃の上記混合物20gを均一に散布して、さらに-5℃の冷凍庫中に放置した。散布後所定時間後にビーカーを取り出し、氷がとけて生成した液の重量を測定した。各測定値は3つの試験の平均値をとった。結果を第1表に示す。

#### 腐食試験

上記混合物の3%水溶液を調製し、この水溶液中に鋼材SS41試験片を浸漬し、20℃と恒温室に放置した。この試験片は1日浸漬後取り出して室温で1日放置するというサイクルを継続し、7日後に取り出した試験片の重量変化を測定し腐食

速度 (m d d) を求めた。結果を第2表に示す。

#### 植物試験

上記混合物の3.5%水溶液を調整し、この水溶液を生育中の玉りゅう、大根、およびほうれん草のそれぞれについて毎日2回ずつ、4日間経続してじょうろを用いて散布し、状態変化を観察した。結果を第3表に示す。

#### 有害物質試験

上記混合物の3.5%水溶液を用いて人の健康に対する有害物質の含有量につきJISKOIO2の試験方法により測定した。結果を第4表に示す。

#### 実施例2～4

実施例1において、塩化ナトリウムの代わりに塩化カルシウム(実施例2) 塩化カルシウムと塩化マグネシウムとの混合物(混合重量比は50:50)(実施例3)あるいは硫酸アンモニウム(実施例4)を用いた以外は実施例1と同様にして融解氷量試験、腐食試験および植物試験を行った。それぞれの結果を第1表、第2表および第3表

に示す。

#### 比較例1

実施例1において、塩化ナトリウムとメチルグルコシドの混合物の代わりに従来品の凍結防止剤である塩化ナトリウムのみを用いた以外は実施例1と同様にして腐食試験、植物試験および有害物質試験を行った。結果をそれぞれ第2表、第3表および第4表に示す。

#### 比較例2～5

比較例1において、塩化ナトリウムの代わりに塩化カルシウム(比較例2) 塩化カルシウムと塩化マグネシウムとの混合物(混合重量比50:50(比較例3)あるいは硫酸アンモニウム(比較例4)を用いた以外は比較例1と同様にして腐食試験および植物試験をおこなった。また水道水のみを用いて同様に腐食試験を行った(比較例5)。結果を第2表および第3表に示す。

#### 第1表 融解氷量試験

--	--	--	--	--	--

放置時間	30分	60分	120分	180分
実施例1	27	56	120	181
実施例2	28	58	123	186
実施例3	28	57	122	185
実施例4	27	55	115	167

但し、融解氷量値の単位はグラム(g)

#### 第2表 腐食試験

実施例1	11	比較例1	40
実施例2	10	比較例2	38
実施例3	12	比較例3	39
実施例4	10	比較例4	38

		比較例5	1
--	--	------	---

但しm d dは試験片の1 d m l、1日当たりの重量変化量mgを示す腐食速度の単位。

#### 第3表 植物試験

	玉りゅう	大根	ほうれん草
実施例1	○	○	○
実施例2	○	○	○
実施例3	○	○	○
実施例4	○	○	○
比較例1	△	△	×
比較例2	△	△	×

比較例 3	△	△	×
比較例 4	△	△	×

但し、評価基準は○…異常発生なし

△…部分的に異常発生

×…全体的に異常発生

第4表 有害物質試験

有害物質の種類	実施例 1	比較例 1
カドミウムおよびその化合物	0.1 mg/l	0.001mg/l
シアン化合物	0.1mg	0
有機燐化合物	1mg/l	0
鉛およびその化合物	鉛1 mg	鉛0.01mg

六価クロム化合物	μg/l	μg/l
	六価クロム 0.5 mg	0
水銀およびアルキル水銀	0	0
アルキル水銀化合物	0	0

以上の結果により、本発明に係る凍結防止剤は凍結防止効果に優れているとともに、従来品に比べて金属腐食の防止性、植物および人体に対する無害性などの点で優れた特徴を有していることがわかる。

特許出願人 カラーケミカル株式会社

代理人 弁理士 吉田 芳春